



II-21 - TRATAMENTO DE EFLUENTE PROVENIENTE DO PROCESSO PRODUTIVO DO AZEITE DE OLIVA POR OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA

Daliany M. Farinon⁽¹⁾

Licenciada em Química pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Pós-graduada em Engenharia e Gestão Ambiental pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Mestranda em Química Industrial na Universidade da Beira Interior.

Beatriz Lopes Francisco⁽¹⁾

Licenciada em Química pela Universidade de Aveiro. Mestranda em Química Industrial na Universidade da Beira Interior.

Carlos Y. Sousa⁽¹⁾

Técnico em Química pelo Instituto Federal do Ceará (IFCE). Licenciado em Química Industrial pela Faculdade de Ciências da Universidade da Beira Interior. Aluno de Doutorado em Química na Universidade da Beira Interior.

Alexandra Afonso⁽²⁾

Licenciada em Ensino de Química-física e Química pela Escola de Ciência e Tecnologia da Universidade de Évora. Mestre em Engenharia Ambiental pelo Instituto Politécnico de Beja. Doutoranda em Química na Universidade da Beira Interior.

Ana Lopes⁽¹⁾

Licenciada em Engenharia Química pelo Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa. Doutora em Química pela Faculdade de Ciências da Universidade da Beira Interior. Professora Associada na Universidade da Beira Interior.

Endereço⁽¹⁾: FibEnTech-UBI, Departamento de Química, Universidade da Beira Interior, 6201-001 Covilhã, Portugal. E-mail: daliany.farinon@ubi.pt

⁽²⁾Department of Applied Sciences and Technologies, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, 7800-309 Beja, Portugal

RESUMO

O crescimento da produção do azeite de oliva trouxe consigo maior volume de efluente, água-ruça, gerado. Tal efluente possui inúmeros compostos poluidores, o que pode ocasionar problemas ambientais e sociais caso seja descartado sem tratamento no meio ambiente. Para além do tratamento visando o descarte, tem-se estudado alternativas no âmbito da economia circular, onde o efluente tratado é reutilizado no próprio processo onde é gerado ou noutra aplicação.

Com o objetivo de reutilizar água-ruça tratada por oxidação eletroquímica em culturas hidropónicas, foram realizados ensaios de bancada, utilizando um ânodo de diamante dopado com boro, bastante eficaz na remoção de carga orgânica, com duração de 6 ou 8 horas, aplicando-se três intensidades de correntes diferentes. Foi realizada a coleta de amostras a cada duas horas para analisar a carência química de oxigénio, carbono orgânico e inorgânico dissolvido, iões, pH e condutividade, parâmetros limitantes para a reutilização do efluente tratado e importantes para a aplicação na hidroponia.

Os estudos de oxidação eletroquímica realizados mostraram a eficácia do processo na remoção de carga orgânica. Para a corrente aplicada de 300 mA, todos os parâmetros estão dentro do limite desejável para a reutilização, além de apresentar menor gasto energético específico. Para as correntes de 500 e 700 mA, o pH apresentou valores mais elevados do que o desejável, com gastos energéticos maiores. Sendo assim, conclui-se que a corrente de 300 mA seria a mais adequada para o tratamento de água-ruça por oxidação eletroquímica, visando a reutilização para cultivo hidropónico.

PALAVRAS-CHAVE: reutilização, cultivo hidropónico, oxidação eletroquímica.

INTRODUÇÃO

A área de cultivo de oliveiras para a produção de azeite cresceu significativamente ao longo dos anos, devido à procura gerada pelo aumento populacional [1,2]. Consequentemente, o efluente gerado, conhecido por água ruça, também aumentou, ocasionando problemas ambientais e económicos para a sociedade [3,4]. Apesar de ser uma produção sazonal, são gerados, aproximadamente, 1,2-1,8 m³ de efluente por tonelada de azeitonas processadas e, em termos de carga poluente, 1 m³ de efluente equivale a 200 m³ de esgoto doméstico [3,5].

O descarte inadequado deste efluente, seja no solo ou em corpos d'água, afeta a germinação e o desenvolvimento de plantas, diminui a atividade microbiológica e aumenta a hidrofobicidade do solo [6]. Com uma coloração escura, aspecto turvo e odor desagradável, as águas ruças caracterizam-se pela presença de iões inorgânicos, matéria orgânica e sólidos suspensos, sendo a matéria orgânica constituída por uma grande variedade de poluentes, que abrangem compostos aromáticos e alifáticos [4]. Diante disso, é necessário o tratamento do efluente para remover a carga orgânica, visando, para além do descarte seguro, a possibilidade de reutilização. Diferentes métodos já foram estudados e utilizados para remoção da carga orgânica em efluentes da produção de azeite, como os tratamentos biológicos. Porém, esses métodos, por si só, apresentam baixo desempenho na remoção da carga orgânica, o que demanda a implementação de métodos adicionais e, consequentemente, o aumento do custo do processo [7,8].

Os processos avançados de oxidação eletroquímica (EAOPs) podem ser uma solução para o tratamento de águas ruças, existindo publicações a respeito da oxidação eletroquímica deste efluente, com a utilização do ânodo de diamante dopado com boro (BDD), que apresentam uma excelente eficiência na remoção da carga orgânica, mostrando, até mesmo, a sua remoção completa [3,4,6,9].

Considerando que os efluentes industriais tratados podem ser fontes viáveis de nutrientes, estudos a respeito de sua reutilização para o cultivo hidropónico de plantas têm sido realizados e apontam ser uma boa abordagem para reduzir a utilização de água potável e prevenir a contaminação de solos e cursos de água [10].

Com o intuito de avaliar a viabilidade do tratamento da água-ruça por oxidação eletroquímica, visando a sua reutilização na hidroponia, foram realizados ensaios de bancada com diferentes densidades de corrente aplicada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em bancada utilizando-se 200 mL de volume do efluente, funcionando em modo descontínuo. Foram testadas diferentes intensidades de corrente. A célula eletroquímica possui ânodo de BDD e cátodo de aço inoxidável, ambos com 10 cm². Os ensaios tiveram duração de 6 a 8 horas, dependendo da intensidade de corrente aplicada, com a retirada de amostras a cada 2 horas.

Os valores de pH e condutividade elétrica foram medidos para cada amostra em sensores adequados. Os iões foram determinados por cromatografia iónica. A carência química de oxigénio (CQO) foi determinada pelo método do refluxo fechado, seguido de titulação [11]. O carbono orgânico dissolvido (COD) e o carbono inorgânico dissolvido (CID) foram determinados num analisador de carbono.

RESULTADOS OBTIDOS

Com o objetivo de esclarecer os seguintes pontos: (1) influência da intensidade de corrente na remoção da carga orgânica e nos valores finais de condutividade e pH, uma vez que estes parâmetros são determinantes para a obtenção de um efluente apropriado para culturas hidropónicas e (2) viabilidade económica do tratamento para as diferentes condições experimentais utilizadas, foram aplicadas correntes de 300, 500 e 700 mA, sendo que os ensaios a 300 e 500 mA tiveram duração de 8 horas e a 700 mA teve duração de 6 horas.

A Figura 1 apresenta a variação dos parâmetros analisados ao longo do tempo de ensaio.

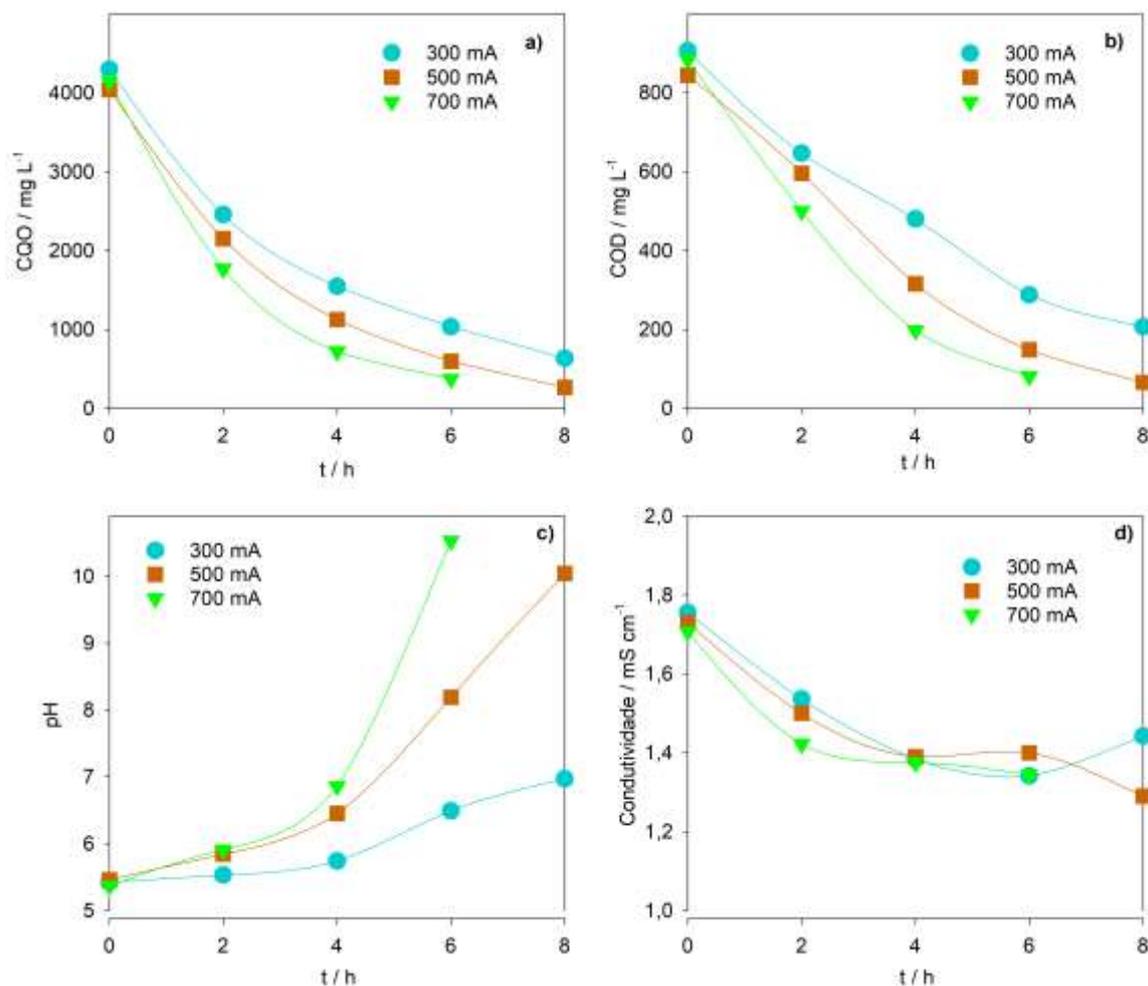


Figura 1: Variação dos parâmetros (a) CQO, (b) COD, (c) pH e (d) condutividade ao longo do tempo.

O gasto energético específico dos ensaios é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Gasto energético específico para as densidades de corrente aplicadas.

Intensidade de corrente (mA)	Gasto energético específico (Wh/g CQO)
300	36,5
500	41,0
700	58,0

A concentração dos iões, realizada por cromatografia iónica, é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Concentração inicial e final dos íons.

C / ppm	Inicial	300 mA	500 mA	700 mA
Na ⁺	172	171	169	171
Ca ²⁺	151	60	20	38
Mg ²⁺	58	33	33	24
Cl ⁻	319	11	18	5
ClO ₃ ⁻	0	216	109	51
ClO ₄ ⁻	0	378	691	622

O SAR (*Sodium Adsorption Ratio*) foi calculado através da Equação (1) e os valores obtidos são apresentados na Tabela 3.

$$SAR = \frac{[Na^+]}{\sqrt{\frac{1}{2}\{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]\}}} \quad (1)$$

Tabela 3: SAR inicial e final para as diferentes correntes aplicadas.

SAR ((mmol L ⁻¹) ^{0,5})	Inicial	Final
300 mA		4,42
500 mA	2,97	5,51
700 mA		5,37

O CID é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Variação de CID ao longo do tempo.

t/h	Concentração (mg L ⁻¹)		
	300 mA	500 mA	700 mA
0	13,8	6,2	13,0
2	16,4	17,8	16,5
4	24,1	37,4	45,0
6	46,3	65,4	64,4
8	56,8	67,0	

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os resultados de CQO e COD, apresentados na Figura 1, mostram que, para as intensidades de corrente aplicadas de 300, 500 e 700 mA, as remoções de CQO foram, respectivamente, 86%, 93% e 91%, enquanto que, para o COD, as remoções foram de 77%, 92% e 91%. Esses resultados indicam que, para as correntes 500 e 700 mA a oxidação da matéria orgânica teve maior eficácia, indicando mineralização da grande maioria dos compostos complexos. Já para a corrente de 300 mA, indicam que a mineralização foi menor, restando em maior quantidade compostos de cadeia simples.

No que diz respeito aos parâmetros pH e condutividade, para a aplicação do efluente tratado no cultivo de culturas hidropônicas o pH deve ser próximo da neutralidade [10]. A condutividade é expressa de acordo com o dano que pode causar para a planta, sendo (nenhum <0,75), (algum 0,75-1,5), (moderado 1,5-3) e (severo 3-7,5) [10]. Para as correntes aplicadas de 300, 500 e 700 mA, o pH medido após o tratamento foi 6,97, 10,04 e 10,53, respectivamente, o que indica a ocorrência de reações secundárias, como, por exemplo, a descrita pela Equação (2), que levam à formação de íons hidróxido. Tais reações estão sempre presentes, mas o aumento da



corrente aplicada aumenta a ocorrência das mesmas [6]. Esse aumento de pH irá potencializar a formação de bicarbonato a partir do CO₂, aumentando a concentração de CID, como pode ser observado na Tabela 4. No que diz respeito à condutividade, pode-se observar na Figura 1 (d) a diminuição da mesma com o aumento da corrente aplicada, apresentando valores finais abaixo de 1,5 mS cm⁻¹. Essa redução nos valores de condutividade pode ser explicada pelas concentrações do íon Cl⁻, que reduz ao longo do tempo, e dos íons ClO₃⁻ e ClO₄⁻, que aumentam ao longo do tempo. ClO₃⁻ e ClO₄⁻ possuem condutância iônica menor que o Cl⁻, reduzindo a condutividade do efluente final.



A determinação das concentrações dos íons apresentada na Tabela 2, permitiu calcular o SAR, que, para a utilização no cultivo hidropônico, deve ser < 10 (mmol L⁻¹)^{0.5}. Portanto, os valores obtidos nos ensaios com as diferentes correntes ficaram abaixo do limite.

A Tabela 1 apresenta o gasto energético específico para cada corrente aplicada e, como era esperado, a menor corrente, 300 mA, apresentou o menor gasto energético específico (36,1 Wh/gCQO).

CONCLUSÕES

O tratamento de efluentes visando a reutilização, seja onde é produzido ou noutro sítio, é parte essencial de uma economia circular efetiva. A aplicação da oxidação eletroquímica utilizando o eletrodo de BDD no tratamento de águas-ruças, com o objetivo de reutilização para alimentação de um sistema hidropônico de cultivo, é viável, uma vez que os diversos parâmetros avaliados se enquadram dentro dos valores limitantes, com a exceção do pH final para as correntes 500 e 700 mA, sendo necessária a correção do mesmo para que o efluente tratado possa ser reutilizado. Assim, a corrente de 300 mA seria a mais viável para o tratamento eletroquímico visando sua reutilização para o cultivo hidropônico. Contudo, faz-se necessário a repetição dos ensaios, visando avaliar a reprodutibilidade, escalabilidade e a otimização do processo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à unidade de investigação Fiber Materials and Environmental Technologies (FibEnTech-UBI), projeto UIDB/00195/2020, financiado pela FCT, IP/MCTES através de fundos nacionais (PIDDAC). Alexandra Afonso agradece à FCT a bolsa de doutoramento 2020.04822.BD.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Vossen, P. Olive oil: history, production, and characteristics of the world's classic oils. *HortScience* 2007, 42, doi: <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.42.5.1093>.
2. Kapellakis, I. E; Tsagarakis, K. P; Crowther, J. C. Olive oil history, production and by-product management. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 2008. Doi: 10.1007/s11157-007-9120-9.
3. Lee, Z. S; Chin, S. Y; Lim, J. W; Witoon, T; Cheng, C. K. Treatment technologies of palm oil mill effluent (POME) and olive mill wastewater (OMW): A brief review. *Environmental technology & Innovation*, 2019, 15, doi: doi.org/10.1016/j.eti.2019.100377.
4. Cañizares, P; Lobato, J; Paz, R; Rodrigo, M. A; Sáez, C. Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater. *Chemosphere* 2007, 67, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.064.
5. Haddad, K; et al. Olive Mill Wastewater: From a Pollutant to Green Fuels, Agricultural Water Source and Biofertilizer. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017, 5, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b01786.
6. Martínez-Cruz, A.; Fernandes, A.; Ciríaco, L.; Pacheco, M.J.; Carvalho, F.; Afonso, A.; Madeira, L.; Luz, S.; Lopes, A. Electrochemical Oxidation of Effluents from Food Processing Industries: A Short Review and a Case-Study. *Water (Switzerland)* 2020, 12, doi:10.3390/w12123546.
7. Benitez, F. J; Beltran-Heredia, J; Torregrosa, J; Acero, J. L. Treatment of olive mill wastewaters by ozonation, aerobic degradation and the combination of both treatments. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1999, 74.
8. Beccari, M; Bonemazzi, F; Majone, M; Riccardi, C. Interaction between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents. *Wat. Res.* 1996, 30.



9. Vinayagam, V.; Palani, K.N.; Ganesh, S.; Rajesh, S.; Akula, V.V.; Avoodaiappan, R.; Kushwaha, O.S.; Pugazhendhi, A. Recent Developments on Advanced Oxidation Processes for Degradation of Pollutants from Wastewater with Focus on Antibiotics and Organic Dyes. *Environ Res* 2024, 240, doi: 10.1016/j.envres.2023.117500.
10. Afonso, A., Regato, M., Patanita, M., Luz, S., Carvalho, M. J., Fernandes, A., Lopes, A., Almeida, A., Costa, I., & Carvalho, F. (2023). Reuse of Pretreated Agro-Industrial Wastewaters for Hydroponic Production of Lettuce. *Water*, 15(10), 1856. <https://doi.org/10.3390/w15101856>
11. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; Lipps, W.C., Braun-Howland, E.B., Baxter, T.E., Eds.; 24th ed.; APHA Press: Washington, D.C., 2023.